PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

51-149353

(43) Date of publication of application: 22.12.1976

(51)Int.CI.

CO8L 71/04 CO8K 5/53

(21)Application number: 50-073076

(71)Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

18.06.1975

(72)Inventor: IZAWA SHINICHI

SUGIYAMA JUN NAKANISHI ATSUO

(54) FLAME RETARDANT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: Polypheglene ether resin composition imparted with flame retaradancy and improved processability by the incorparation of a specific P compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office



許 願 特

和50年6月/8日

特許庁長官

- 難燃性組成物 1. 発明の名称
- 発 者 かきまりかります。 神奈川県川崎市川崎区を光1丁月3番1号 旅がク株式会社内 居性 氏 (ほか2名)
- 特許出願人 他 ダウポウス 代表者 堀
- **T** 100

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号|大三宗 有楽町ビル406号室 #8(212)7830番と (5930)弁理士 三 宅 正 夫 父正丁

添付書類の目録

(1)			通
(2)			
(3)	願魯副本	1	通



1. 発明の名称

難燃性組成物

2.特許請求の範囲

一般式(A):

[とこに、R1 、R2 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基 を、mは重合度を示す。〕

で表わされるポリフェニレンエーテル20~90 あとスチレン系重合体 1 0 ~ 8 0 直量 5 と よ りなる樹脂の85~97重量多と、一般式四及び (c):

公開特許公報

①特開昭 51-149353

昭51. (1976)12.22 43公開日

21特願昭 50-73076

昭50. (1975) 6. 18 22出願日

未請求 審査請求

(全8頁)

庁内整理番号

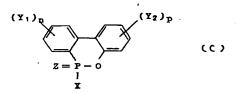
7342 45 7016 48 48

52日本分類

2501068 25000318.4 25(1)A261.4

(51) Int. C12.

CO8171/04 CO8K 5/531 1008L 71/04 COSL 25/02)



[ここに、 X は 水 茶 、 水 観 基 、 ア ミ ノ 基 、 炭 素 数 ~10のアルキル基、炭条数1~10のアルコ 及び Y2 は各々炭素数1~8のアルキル基又は **炭素数1~8のアルコキシ基を、** 硫黄を、n、pは8~4の整数を示す。」 て表わされるリン含有化合物の群より過ばれた少 くとも一種の5~15萬量多とより実質的になる ことを特徴とする難燃性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、難燃性ポリフェニレンエーテル樹脂 組成物に関する。更に觧しくは、本発明はポリフ エニレンエーテルに、スチレン系重合体を兪加し た樹脂組成物に対して、リン含有化合物を混合し

> 00WO-NC D4 7.-6

> > TARCH REPORT

た難燃性組成物に関する。

ポリフェニレンエーテルは、機械的性質、電気 的特性、耐薬品性、耐熱性などがすぐれており、 しかも吸水性が低く寸法安定性が良いなどの性質 を偏えているために、近年、非常に注目されてい る樹脂である。更にまた、ポリフェニレンエーテ ルは、すぐれた遅燃性を有し、ASTM試験法D 6 5 5 および、アンダーライターズラポラトリー 犬の規格派94(以下ロL-り4と略配する)に ょつて、自己消火性と非ドリップ性に格付けられ る。しかし、ポリフェニレンエーテルの加工性が良 くないことは早くから指摘されているところであ り、最大の欠点であつた。その改良方法として、 スチレン系重合体を弥加する方法も数多く知られ ている。例えば、眉符公昭45-17812号、 /字 点を有する。 **政特公昭 4 8 - 5 2 7 7 4 号かよびアメリカ特許 /字** 5,3 8 5,4 5 5 号等には、ポリフェニレンエーテ ルとスチレン系重合体とのプレンド組成物が開示 されている。また、身特公昭47~1210号、 /字 月特公昭 4 7 - 1 7 8 2 号、月特公昭 4 7 -27

しかるに、これらのボリフェニレンエーテルの加工性を改良した切脂組成物は、スチレン系像合体が自己消火性も、非ドリップ性もなた。成火すると完全に燃焼してしまり樹脂であるために、加工性を改良する目的でスチレン系像合作の成で、加た水田の工業的用途に不適当な材料になるといり欠点を有する。

本発明の目的は、加工性及び難燃性の改良されたポリフェニレンエーテル街脂組成物を提供する ことれるる。

すなわち、本発明は、一般式(A):

(C C C、 R1 及び R2 は各々炭素数 1 ~ 4 の T ル キル基を示し、mは 重合度を示す。)

により表わされるポリフェニレンエーテル 2 0 ~ 9 0 萬量 5 (樹脂 萬量 基準) とスチレン系 東合体 1 0 ~ 8 0 重量 5 (樹脂 重量 基準) とより なる樹脂 部分 8 5 ~ 9 7 重量 5 (全組 成 物 基準) と、一般式 (B) 及び (C):

$$(Y_1)_n$$

$$z = p - 0$$

$$(C)$$

【ことに、 X は水器原子、 水酸基、 アミノ基、 炭 素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、 炭素数 1 ~ 1 0 のアリーロキン 基を、 Y 1 及び Y 2 は各々炭素数 1 ~ 8 のアルキル 基文は炭素数 1 ~ 8 のアルコキン 基を、 Z は炭素数 1 ~ 8 の野な を示す。 I により 設わされる リン含有化合物の 評より 送ばれた少くとも一種の化合物 5 ~ 1 5 直触 5 (全組成物 本単) とより 実質的に なることを 特徴とする 難燃性組成物を提供する。

本発明の上記ポリフェニレンエーテルの例としては、ポリ(2,6-ジメチルフェニレン・1,4-エーテル)、ポリ(2,6-ジェチルフェニレン・1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル・6-エチルフェニレン・1,4-エーテル)、ポリ(2-エチル・6-プロピルフェニレン・1,4-エーテル)、ポリ(2-エチル・6-プロピルフェニレン・1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル・6-プロピルフェニレン・1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル・6-プチルフェニレン・1,

4 - エーテル)、ポリ(2 - エチル・6 - プチルフェニレン・1 , 4 - エーテル)をどが挙げられる。本発明の目的に最も好都合なポリフェニレン・1 , 4 - エーテル)である。このポリマーは、スチレン系 重合体との混合性にすぐれ、各種の割合の化合物との相乗作用による難燃性の付与にもすぐれた効果を発揮する。

本発明を実施するに際して好ましいポリフェニ 物、例えば、メチルメタクリレート、アクリロニレンエーテルの数平均分子量は、6,000~ トリル、メタクリロニトリル、プチルアクリレー50,000 東に好ましくは、7,000~ ト、プタジェンをどと共富合せしめることもでき25,000 の範囲から過ばれる。数平均分子量が る。更に、スチレン系重合体には、通常知られて6,000以下のポリフェニレンエーテルを用いる いるゴム補強された樹脂も包含される。たとえばと、樹脂組成物の物性、特にクリーブ特性が著剤 に ゴム補強ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・しく低下するので好ましくなく、50,000以上 プタジェン・スチレン共富合樹脂をども本発明のの高分子量体を用いると加工性が著剤しく低下した 範囲に含まれる。スチレン系富合体の全側脂形分スチレン系富合体の劣化などを起して物性ペラン 中に占める割合は、10~80 富量多の範囲である。10 電スが保てず好ましくない。

本発明にいうスチレン系直合体とは、数平均分

子量が好きしくは 5 0.0 0 0 ~ 2 0 0,0 0 0 、更 **に好ましくは60.000~150.000範囲で** あるスチレン系化合物を主体としてなる重合体を 指す。スチレン系化合物とは、例えばスチレン、 メチルスチレン、2 , 4 - ジメチルスチレン、 モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、i・メ チルスチレン、p‐ tert・プチルスチレン、エチ ルスチレンなどが具体例として挙げられる。これ らはその食合に際して、共富合可能なピニル化合 物、例えは、メチルメタクリレート、アクリロニ トリル、メタクリロニトリル、プチルアクリレー ト、プタジェンなどと共富合せしめることもでき る。更に、スチレン系重合体には、通常知られて いるゴム補強された樹脂も包含される。たとえば、 ゴム補強ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・ プタジェン・スチレン共重合樹脂なども本発明の 中に占める割合は、10~80萬世多、更に好き しくは、15~75重量チの範囲である。10重 患る以下の含有量では組成物に対して充分を加工

性を付与することができず、また、80 度量多以上加えると、本発明のリン含有化合物との混合によっては、難燃性組成物とするとがすることがある。スチレン系度合体の数平均分子量が50,000 0以下では、樹脂の物性、特に有ると、200,000 0以上になると、成形面の数劣化や、残留企いののである。

一般式(B)または(C)で示される本発明のリン含有.
化合物の具体例を以下に構造式で示す。

CH₃

O=P-O

| CH₃

O=P-O

| CH₃

CH₅

CH₅

O=P-O

| CH₅

O-C₈H₁₇

CH₅

| CH₅

O-C₈H₁₇

3

本発明の効果を発揮するリン含有化合物の含有

盤は、全組成物に対して、5~15萬畳系、好ましくは、5~12萬畳系の範囲から選ばれる。リン含有化合物の量が5多以下の時は、ロ L-9 4の試験法で、自己消火性および非ドリップ性となる性能を付与することが出来す好ましくない。また、15萬量多以上添加する時は、悔脂物性、特に配変形温度および衝撃強度を実用的に使用しうる範囲に保持しえず好ましくない。

本発明の組成物を得るための方法には格別の制限はなく、如何なる方法によつて混合しても差支えない。好ましい方法の一例を挙げれば、組成物を形成すべき機脂およびリン含有化合物をドライブレンダーでよく混合した後、押出機を用いて容磁温練し、ペレット状に切断する。

本発明の組成物には、必要に応じ、他の森加剤、例えば可避剤、顔料、補強剤、充填材、増量剤、

安定剤などを含有させりることは勿論である。

以下、実施例により、本発明を更に詳しく説明 する。実施例中部及びまはそれぞれ重量部及び重 量多を表わす。

実施例 1.

数平均分子盤が 1 8,0 0 0 であるがり(2,6 ・ジメチルフエニレン・1,4 - エーテル) 4 0 部、アクリロニトリル含有量が平均 5 多で、スチレン・プタジェン共取合プム含有量が 1 0 多であるゴム補強したスチレン・アクリロニトリル共車 合体 6 0 部 かよび次式に示すりン含有化合物 8 部 を、プレンダーでよく混合した後、2 2 0 ~

2 B 0 ℃に保持した押出機を用いて熔融温練しペレットとした。 こうして得られた混合樹脂は、2 5 0 ℃、 6 0 0 by / cm² の条件で射出成形することができ、その物性は、引張強度 4 6 0 by / cm²

(A B T M D 6 5 8 K よるー以下同じ)、 アイソット 衝撃強役 1 2.5 以 cm / cm (A B T M D 2 5 6 K よるー以下同じ)、 熱変形温度 9 1.5 で (A B T M D 6 4 8 K よるー以下同じ) であつた。 本実施例の混合樹脂の燃焼性を、 U ムー 9 4 の方法によりしらべた。 燃焼時間の最大値は 9.2 秒、 平均 1.6 秒であつた。 引張り クリープテストを 2 5 で、 2 1 0 好荷 重で実施したと ころ、 1,0 0 0 時間後の変形量は 1.0 4 多であつた。

数平均分子量が、21.000であるポリ(2,6-ジメチルフェニレン・1,4-エーテル) 50部、ポリプタジェンゴム89を含有するゴム補強ポリスチレン50部および、次式に示すリン含有化合物8部をプレンダーで混合し、220~

280℃に保持している押出機を用いて容融混練

しペレットを得た。こうして得た混合樹脂は、 2 6 0 °C、 6 5 0 kg/cm² で射出成形することが てき、その物性は、引張強度 5 6 0 by / cm2 、 ア イソット衝撃強度 9,7 kg/cm/cm、熱変形温度 10 0.5℃ であつた。 O L - 9 4 だよる級焼性は、投大 5.0 砂、平均1.18秒で、▼-0グレードに格付けされ た。引張りクリープテストを、60°C、105㎏ 荷虫および、25℃、210 砂荷重で実施したと とろ、 1,0 0 0 時間後の変形量は、それぞれ、 0.6 8 多及び 0.9 8 まであつた。

実施例る

数平均分子蝕が、 9,5 0 0 であるポリ (2 , 6 - ジメチルフエニレン・1,4-エーテル)60 部、508のポリプタシエンを含有するポリスチ レングラフトポリプタシエン20部および、数平 均分子触が105,000であるポリステレン20 部よりなる姆脂部分を、220~280℃に保持 した押出檄を用いて俗融視練し、混合樹脂ペレッ トを得た。このペレット100部と、久式に示す リン含有化合物 6 部とをよくプレンダーで混合し

の条件で射出成形することができ、その物性は、 引張強度 5 9 0 by / cm2 、 アイタット 衝撃強度 1 1.8 by - cm / cm 、熱変形温度 1 0 9.5 でであつ た。 O L - 9 4 による燃焼性テストでは、燃焼時 聞が、最大 7.4 秒、平均 5.1 秒で ∇ - 0 グレード **に格付けされた。60℃、105時荷重での引張** りクリープテストでは、1,000時間後の変形質 がロ,5 8%であつた。

実施例 5.

実施例5で得た混合樹脂ペレット!00部に、 **灰式で示すリン含有化合物 5 部を加え、プラペン**

た後、200~260℃に保持した押出機を用い

て俗融混練した。この樹脂組成物は、280℃、 600kg/cm² の条件で射出成形ずることができ、 その物性は、引張強度 6 2 0 bg/cm2、アイザット 衝擊強度 1 8.5 5g · cm / cm 、點変形温度 1 1 2 ℃ であつた。UL-94による燃烧性テストでは、 燃焼時間が最大 4.9 秒、平均 2.7 秒で、 ₹ - 0 グ レードに格付けされた。引張りクリープテストを 60℃、105時荷度かよび、25℃、210時 荷旗で実施したところ、 1,0 0 0 時間後の変形量 はそれぞれ 0.4 6 多及び 0.8 3 名であつた。 奥施例 4

奥施例5で得た混合樹脂ペレット!00部に、 次式で示すリン含有化合物 5 部を加え、プレンダ - で良く混合した後、押出機で熔融混練した。得 られた樹脂組成物は、280°C、550kg/cm²

ダーで、 2 5 0 ℃、 2 0 分間容触混練した。 得ら れた樹脂組成物のメルトインデツクスは、 5:5 8 / 1 0 minであつた(2 5 0 ℃、荷重 1 0 好、 ASTM D1258の方法による・以下向じ)、 物性は引張強度 5 8 0 49 / cm2、アイザット衝撃強 度 1 2:5 by · cm / cm、 熱変形温度 1 1 1 でであつ た。燃焼テストは、UL-94の方法で、最大 9.5 秒、平均 4.5 秒の燃焼時間を示し、 ▼ - 0 グ レードに格付けされた。60℃、105砂荷里で の引張りクリープテストでは、1,000時間後の 変形量が 0.6 6 まであつた。

実施例と

実施例5で得た混合樹脂ペレット100部に、 次式で示すリン含有化合物 5 部を加え、プレンダ

$$S = P - O$$

$$0 O_2 H_6$$

- で良く混合した後、220~260°CK保持し た押出機を用いて熔融混練した。この樹脂組成物

特開昭51-149353 (6)

奖施例 7.

数平均分子はが、 1 5.0 0 0 であるポリ (2 , 6 - ジメチルフエニレン・ 1 , 4 - エーテル) B 0 部と、 5 0 多のポリプタジエンを含有するポリスチレングラフトポリプタジエン 1 2 節、数平均分子はが 1 2 0,0 0 0 であるポリスチレン 8 部および、次式で示すリン含有化合物 1 2 部を、プ

この混合組成物 9 5 配化、 5 0 多のポリプタジェンを含有するポリスチレングラフトポリプタジェン 1 5 部を加え、 2 0 0 ~ 2 4 0 ℃に保つた押出機で容融温練した。 得られた樹脂組成物は、

2 4 0 ℃、5 0 0 好 / cm² の条件で射出成形する ことができ、その物性は、引張強度 5 8 0 好 / cm² 「イソット衝撃無度 2 2.6 好・cm / cm、無変形温 度 8 6.5 ℃であつた。 U L - 9 4 による燃焼テス トでは、燃焼時間が最大 1 1.5 秒、平均 4.9 秒で、 V- 1 グレードに格付けされた。 2 5 ℃、 2 1 0 時間後の変形はが 1.1 9 多であつた。

実施例?

 レンダーで良く混合した後、250~290℃に 保持した押出機を用いて溶酸混練しペレット化した。得られた混合樹脂組成物は、280℃、750 姆/cm²の条件で射出成形することができ、その 物性は、引張強度710岁/cm²、ブイソット衝撃 強度155岁・cm/cm、無変形温度145℃、メ ルトインデックス1.48/10minであつた。 UL-94による燃焼性テストでは、燃焼時間が 最大2.1秒、平均0.8秒で、V-0グレードに格 付けされた。60℃、105時間後の変形盤は 0.55%であつた。

突施例 8.

数平均分子値が、8,800であるポリ(2,6 -ジメチルフェニレン・1,4-エーテル)25 部、数平均分子飯が105,000であるポリスチレン60部および次式で示すリン含有化合物10 部をプレンダーで混合後、200~240℃に保持した押出機を通して容融混練した。

ゴム補強ポリスチレン 8 0 部および次式に示すり ン含有化合物 8 部をプレンダーで良く混合した谈、

190~250でに保持した押出機を用いて保験 温練した。待られた関節は、235で、500時 /cm²の条件で射出成形するととができ、その物 性は、引張強度 565 場/cm²、アイソット衝撃 強度 19.5 場・cm/cm、熱変形温度 86.5 でであ つた。 U L - 94 による燃焼テストでは、燃焼時 1か、最大 16.00で、 V - 1 グレードに格付け 7年加 された。 25で、210 時間後の変形量が 1.25 まてあつた。

実施例1 Q

数平均分子はが、1 2,5 0 0 であるポリ(2。6 - ジメチルフェニレン - 1 , 4 - エーテル)7 5 部と次式に示すりン含有化合物 5.5 部とに

2 2 0 部のトルエンを加え、1 0 0 ℃で 5 0 分間 批拌して均一に容解した。

常圧下れトルエンを溜去し、更れ 1 5 mm Hg 、 1 2 0 ℃で 5 時間乾燥した。乾躁ポリマー 7 8.5 部に、508のポリプタジェンを含有するポリス チレングラフトポリプタジェン25回を加え、プ . ラペンダーを用い、2J0℃、15分間俗触混練 した。得られた樹脂組成物のメルトインデツクス は、プノIO min であり、その物性は、引強強度 3: 圧縮成形は破片を作つて UL-9 4 による燃焼テ 7 2 0 by / cm² 、 アイゲット衝撃強度 2 5.5 by・ cm/cm、 熱変形温度 1 5 2.5 ℃であつた。 U L -9 4 による燃焼性テストでは、燃焼時間が、最大 1 1 9 秒、平均 6.4 秒で、 V - 1 グレードに格付 けされた。60℃、105以荷重での引張りクリ ープテストでは、 1,0 0 0 時間後の変形量は 0.45 えであつた。

5	7	9	1 1
1 8.0	9.7	4.1	2.5
1 8.0 8.5	4.9	2.2	1. 2
V - 1	v - 8	v - o	V - 0
	V - 1	V - 1 V - 8	V - 1 V - 8 V - 0

比較例1~3

数平均重合度が、 1 6,5 0 0 であるボリ(2 , 6.ジメチルフエニレン・1,4.エーテル) 15部とポリプタジェン含有量が、 9.6 多である プム補強 x リスチレン B 5 邸に、次式に示すリン 含有化合物を6~12部弥加し、溶敝混練、圧縮

トした。結果を第2衷にまとめて示す。

実施例11~15

叡平均重合度が、 9,0 0 0 であるポリ(2 , 6 - ジメチルフエニレン・1,4-エーテル)50 部とポリプタジェン含有触が B.5 多であるゴム補 . 強ポリスチレンフロ部とを押出機を用いて容融混 練し、ペレットを得た。このペレット100部に 対して、5~11部の盤の次の式に示すりン含有 化合物をプラベンダーで240℃、20分間混練

ストを実施した。得られた結果を第1岁にまとめ て示す。

比 較	9 3	1	2	5
リン化合物含	育量(多)	6	9	1 2
燃烧,	及 大	4 1.5	2 2.5	1 O.B
胸	平 均	2 6.5	1 4.0	6.2
(秒) ■私 下	ሳ ቈ	5 9	あり	あり
UL-94のグ	レード	-	V - 2	V - 2

比較例 4

リン含有化合物の量を、 2.5 部に渡らして、実 施例2を凝返した。得られた混合樹脂は、280℃ 6 5 0 kg/cm² で射出成形でき、その物性は、引 Kg·cm/cm、熱変形温度115でであつた。 U L - 9 4 による燃焼性は、最大 5 8.6 秒、平均 20.9 秒で、難燃グレードには格付けされなかつた。 比較例5~7.

リン含有化合物の量を20部に増して、実施例

特朗 昭51-149353 (8)

2 を繰返した(比較例 5)。 更に、 歯脂部分 100 部中に占めるポリ(2 , 6 - ジメチルフェニレン・1 , 4 - エーテル)の量を、 6 5 部、 B 0 部に増して、比較例 5 を繰返した(比較例 6 、 7)。 これらの歯脂を射出成形し、 物性 シェび 燃焼性を 剛定した。 結果をまとめて 第 5 袋に示すが、 リンパ 含 有化合物が 多すぎると、 衝撃強度、 触変形 過度 こが 著変しく 低下し、 燃焼時に 橋下するように える たので好ましく ないことをあらわしている。

樹脂部分100部中のポリフェニレンエーテルを95部にして、実施例7を練返した。得られた混合樹脂は、500℃、900駅/cm²の条件でも充分を射出成形試験片が得られず、圧縮成形試験片による物性は、引張強度750段/cm²、アイプント衝撃強度25以・cm/cm、無変形温度155℃で、メルトインデックスは、028/10 min であつた。本例は、ポリフェニレンエーテル含有量が多すぎると好ましくないことを示す。

	代理人	Ξ	宅	Œ	
--	-----	---	---	---	--

止 鞍 殉	5	6	7
ボリフエニレンエーテル含有量的	5 0	6 5	8 0
アイ ゾット衝撃強度(以-cm/cm)	5,8	2 .4	2.1
整変形温度 (℃)	5 8.5	7 1.0	8 1. 5
燃 競 競 野	5.5	2.0	1.5
(秒) 平均	1.9	0.8	0.5
商 下 性	あり	க ၅	5 5

比較例 8.

6. 前記以外の発明者